

### Coammoximierung von Ketonen

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Coammoximierung, also zur gleichzeitigen Ammoximierung von Ketonen insbesondere von cyclischen Ketonen wie

5 Cyclododecanon und Cyclohexanon. Dabei wird unter Ammoximierung die Herstellung von Oximen aus Ketonen oder Aldehyden mit Wasserstoffperoxid und Ammoniak und mit einem Katalysator, der im wesentlichen aus Silicium, Titan und Sauerstoff besteht, wie beispielsweise Titansilicalit, verstanden.

10 Die Ammoximierung von Carbonylverbindungen ist in der Literatur oft beschrieben worden. So wird in EP 0 208 311 ein Verfahren zur Herstellung von Cyclohexanonoxyd aus Cyclohexanon, Ammoniak, Wasserstoffperoxid und einem Titansilicalit als Katalysator beschrieben. In dieser Schrift wird nur Cyclohexanon als Carbonylverbindung eingesetzt.

15 In EP 0 496 385 wird ein mehrstufiges Verfahren zur Herstellung von Oximen aus Carbonylverbindungen durch Ammoximierung in flüssiger Phase beschrieben. Es werden zwar verschiedene Carbonylverbindungen wie zum Beispiel Cyclohexanon, Acetophenon oder Cyclododecanon einzeln eingesetzt, aber es wird keinerlei Hinweis für den Einsatz von Mischungen von Carbonylverbindungen gegeben.

20 In EP 0 564 040 wird ein zweistufiges Verfahren zur Ammoximierung von Carbonylverbindungen in flüssiger Phase beschrieben. Auch hier wird jedoch nur die Ammoximierung einer carbonylischen Verbindung beansprucht, es gibt keinen Hinweis auf ggf. mögliche Mischungen von Carbonylverbindungen.

25 In DE-OS 2 111 792 schließlich wird ein Prozess zur Herstellung eines Cyclohexanonoxyd/Cyclododecanonoxyd-Gemisches beschrieben. Hier wird die Oximbildung nicht durch Ammoximierung, sondern durch klassische Oximbildung durch Umsetzen der Ketone mit Hydroxylamin in Form des Hydroxylaminsulfates erreicht. Das  
30 Oximierungsverfahren wird in zwei Stufen durchgeführt, wobei die erste Reaktionsstufe bei einem pH von 3 – 4,5 und bei 80 – 90 °C und die zweite Reaktionsstufe bei einem pH von 5 – 6 und bei 90 – 110 °C ausgeführt wird. Diese zweistufige Fahrweise wird als vorteilhaft

beschrieben zur Minimierung der Hydroxylaminzersetzung durch Eisenionen, welche bei anderen Bedingungen zu hohen Verlusten des relativ teuren Hydroxylamineinsatzstoffes führen würde. Nachteile dieses Verfahrens sind u. a. der Einsatz des relativ teuren Hydroxylaminsulfates und die aufwändige Verfahrensweise in zwei Stufen sowie die genaue

5 Einhaltung von pH-Bedingungen mit einhergehenden zusätzlichem Chemikalienverbrauch in Form von laufend zuzuführender Base z. B. von Ammoniak zur Neutralisation (Beispiel). Ebenso nachteilig ist der durch den Einsatz von Hydroxylaminsulfat verbundene Zwangsanfall an Sulfatsalz, das aufwändig entsorgt werden muss.

10 Die bekannten Ammonoximierungsverfahren ausgehend von einfachen Grundstoffen Ammoniak und Wasserstoffperoxid beziehen sich lediglich auf den Einsatz von carbonylischen Einzelkomponenten, die nach einem für jede Komponente einzeln optimierten Verfahren hergestellt werden.

15 In der Literatur wird jedoch nirgendwo die Herstellung einer Mischung von verschiedenen Ketonoximen wie Cyclododecanonoxim und Cyclohexanonoxim nach einem modernen Ammonoximierungsverfahren direkt ausgehend von den einfachen Grundstoffen Ammoniak und Wasserstoffperoxid beschrieben.

20 Ein solches Verfahren hätte jedoch den Vorteil, dass man für das mengenmäßig kleinere Produkt hier beispielsweise Cyclododecanonoxim den Scaleneffekt des mengenmäßig größeren Produktes Cyclohexanonoxim nutzen könnte, also ohne größere zusätzliche Investition z. B. in einer vorhandenen Caprolactamanlage neben Cyclohexanonoxim gleichzeitig auch Cyclododecanonoxim produzieren könnte.

25

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, welches die Ammonoximierung von Mischungen von Ketonen, besonders der technisch wichtigen Ketone Cyclohexanon und Cyclododecanon (CDON) nach einem modernen Ammonoximierungsverfahren direkt ausgehend von den einfachen Grundstoffen Ammoniak und Wasserstoffperoxid und eines geeigneten

30 Katalysators ermöglicht und das die Nachteile der bisher bekannten Verfahren vermeidet.

Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannten Aufgaben, die jedoch aus den hierin

diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch ein Verfahren nach Anspruch 1. Zweckmäßige Ausformungen und Abwandlungen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt.

5

Dadurch, dass man zur Coammoximierung von mindestens zwei Ketonen, ein Verfahren anwendet, bei dem man ein Gemisch aus mindestens einem cyclischen Keton und mindestens einem weiteren Keton mit Ammoniak, Wasserstoffperoxid, einem Katalysator, der im wesentlichen aus Silicium, Titan und Sauerstoff besteht, in Gegenwart eines Lösungsmittels in 10 einem Schritt zu einem entsprechenden Gemisch aus Ketoximen umsetzt, gelingt es, die oben näher bezeichneten Nachteile des Standes der Technik zu überwinden.

Als Katalysator wird dabei bevorzugt Titansilicalit eingesetzt.

15 Für das erfindungsgemäße Verfahren kann ein Gemisch aus mindestens zwei Ketonen, beispielsweise ein Gemisch aus einem cyclischen und einem nicht cyclischen Keton eingesetzt werden. So können beispielsweise Mischungen aus Aceton und Cyclododecanon oder Acetophenon und Cyclododecanon, aber auch Mischungen anderer Ketone, die als Substrate für die Ammonoximierung dienen können, verwendet werden.

20

Vorzugsweise wird aber ein Gemisch aus zwei oder mehreren cyclischen Ketonen ausgewählt aus der Gruppe cyclischer Ketone mit 5 bis 20 C-Atomen, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe cyclischer Ketone mit 6 bis 12 C-Atomen, wie beispielsweise Cyclohexanon und Cyclooctanon, eingesetzt.

25

Erfindungsgemäß außerordentlich bevorzugt wird jedoch ein Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclododecanon eingesetzt. In diesem Falle werden vorzugsweise Mischungen von Cyclohexanon und Cyclododecanon in einem Verhältnis von 10 : 1 bis 1 zu 10 Raumteilen, insbesondere von 5 : 1 bis 1 : 5 Raumteilen eingesetzt.

30

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Erzeugung von Mischungen von Oximen, bevorzugt cyclischen Oximen, insbesondere Mischungen von Cyclododecanoxim

und Cyclohexanonoxim aus den entsprechenden Ketonen, mit Wasserstoffperoxid und Ammoniak in Gegenwart eines Katalysatorsystems, wobei das Katalysatorsystem vorzugsweise aus mindestens zwei Komponenten besteht dergestalt, dass eine Komponente auf Basis von Titan, Silizium und Sauerstoff, vorzugsweise in Form eines Titansilikalits, aufgebaut ist und 5 optional eine zusätzliche Komponente aus mindestens einem Ammoniumsalz als Cokatalystor, besteht.

Weiterhin können in dem System noch mindestens ein Lösungsmittel oder mindestens ein Phasenvermittler wie z. B. ein oder mehrere Tenside enthalten sein.

10

Der Titan, Silizium und Sauerstoff enthaltende Katalysator kann als Feststoff sowohl kristallin als Pulver als auch als Formkörper verwendet werden. Wird der Katalysator als Formkörper eingesetzt, können weitere Komponenten, insbesondere neutrale oder saure anorganische oder organische Feststoffe vorhanden sein, wie Aluminiumoxid oder Siliziumoxid, die im Formkörper 15 als Binder fungieren. Der Katalysator kann in der dem Fachmann geläufigen Weise in einem diskontinuierlichen oder in einem kontinuierlichen Reaktionssystem, z. B. einem kontinuierlich durchströmten Festbettreaktor, eingesetzt werden und die Coammonoximierung entsprechend diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden.

20 Als homogener Cokatalysator für das erfundungsgemäße Verfahren können alle Ammoniumsalze eingesetzt werden, die in der Reaktionsmischung ausreichend löslich sind und deren Anionen sich nicht nachteilig auf den Verlauf der Reaktion auswirken. Nicht limitierende Beispiele sind Ammoniumsalze von starken Mineralsäuren, wie z. B. Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammonsilikat oder Ammoniumnitrat, sowie Ammoniumsalze von ein- oder mehrbasigen 25 Carbonsäuren, wie z. B. Ammoniumformiat, Ammoniumacetat, Ammoniumpropionat, Ammoniumcitrat oder Ammoniumbenzoat. Die Menge des Ammoniumsalzes kann in weiten Grenzen gewählt werden. Bevorzugt wird das Ammoniumsalz in einer Konzentration von 0,001 mol/kg bis 1 mol/kg im Reaktionsgemisch eingesetzt. Das Ammoniumsalz wird vorzugsweise entweder direkt zur Reaktionsmischung gegeben oder dem zur Reaktion eingesetzten 30 Wasserstoffperoxid zugegeben.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das als Cokatalysator verwendete

Ammoniumsalz in der Reaktionsmischung aus einer Brönsted-Säure und dem zur Reaktion eingesetzten Ammoniak in situ erzeugt. Nicht limitierende Beispiele für geeignete Brönsted-Säuren sind Mineralsäuren, wie z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure und Salpetersäure und ein- oder mehrbasige Carbonsäuren, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure,

- 5 Oxalsäure, Glutarsäure, Citronensäure oder Benzoesäure. Die Brönsted-Säure wird dabei vorzugsweise entweder direkt zur Reaktionsmischung gegeben oder dem zur Reaktion eingesetzten Wasserstoffperoxid zugegeben. Der Cokatalysator verbleibt nach der Reaktion in der wässrigen Phase.
  
- 10 Als Lösungsmittel können mit Wasser wenigstens teilweise mischbare Lösungsmittel, wie aliphatische Alkohole, z. B. Ethanol, Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Iso-Butanol, tert-Butanol, in reiner Form oder als Mischungen verwendet werden. Hierbei bildet sich dann eine flüssige Phase. Es können weiterhin mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel, beispielsweise Aromaten wie Toluol oder, C<sub>6</sub> – C<sub>12</sub> -alicyclische Kohlenwasserstoffe verwendet werden, hierbei bilden 15 sich dann zwei flüssige Phasen. Als nicht mit Wasser mischbare Lösungsmittel sind bevorzugt, Cyclooctan, Cyclododecan und Hexahydrocumol oder Mischungen daraus. Vorteil der letztgenannten Lösungsmittel ist, dass sie gegen Schwefelsäure resistent sind.

- Zur Beschleunigung der Reaktion können - insbesondere bei Verwendung von mit Wasser nicht 20 mischbaren Lösemitteln - Phasenvermittler eingesetzt werden.

- Als Phasenvermittler können alle Tenside und Phasentransferkatalysatoren eingesetzt werden, soweit sie stabil sind, also nicht in situ oxidiert werden. Beispiele für solche Phasenvermittler sind Alkansulfonate, wie etwa Marlon PS 30 der Firma Sasol genannt. Weitere mögliche 25 Phasenvermittler sind quaternäre Ammoniumsalze des Typs [NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>, wobei die Reste R<sup>1</sup> – R<sup>4</sup> unabhängig voneinander aliphatische Kohlenwasserstoffreste von C<sub>1</sub> – C<sub>20</sub> sein können und X<sup>-</sup> ein Anion wie z. B. Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat darstellen.

- Beispielsweise können hier vorteilhaft Tetrabutylammoniumbromid, 30 Tetrabutylammoniumchlorid, Tetraethylammoniumbromid, Tetraethylammoniumchlorid, Benzyltriethylammoniumchlorid, Benzyltrimethylammoniumchlorid, Methyltributylammoniumchlorid oder Methyltricaprylylammoniumchlorid eingesetzt werden.

Als Phasenvermittler werden bevorzugt Alkansulfonate und/oder quarternäre Ammoniumsalze in einer Konzentration von 0,01 – 5 Gew.% bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung eingesetzt.

- 5 Wasserstoffperoxid wird als wässrige Lösung in handelsüblichen Konzentrationen, bevorzugt im Bereich von 10 % bis 70 %, insbesondere mindestens 30 %ig eingesetzt. Ammoniak wird entweder als konzentrierte, wässrige Lösung (mindestens 20 %ig) oder bevorzugt als reiner Ammoniak in gasförmiger oder kondensierter Form dem Reaktor zugeführt. Vorteile ergeben sich bei der Dosierung von gasförmigen bzw. kondensiertem Ammoniak und bei hoch  
10 konzentrierten Peroxidlösungen aus der geringeren Menge an eingeführtem Wasser, die bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung abgetrennt werden muss.

Die Reaktionstemperatur der Ammoniierung liegt im Bereich von 20 bis 150 °C, bevorzugt im Bereich von 50 bis 120 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 100 °C. Die  
15 Reaktion wird dabei entweder bei „Normaldruck“, das heißt dem Dampfdruck des jeweiligen Lösemittels bei der Reaktionstemperatur oder bei einem Überdruck, vorzugsweise zwischen 1 und 10 bar durchgeführt. Der Überdruck kann mit Ammoniak oder einem Inertgas eingestellt werden. Wird der Reaktor verschlossen, steigt der Druck durch Bildung von gasförmigen Zersetzungsprodukten in Nebenreaktionen (vor allem Stickstoff und Sauerstoff) während der  
20 Reaktion an. Vorteilhaft ist es, den Reaktor isobar zu fahren, indem gasförmige Zersetzungsprodukte über einen leichten Abgasstrom beispielsweise mit einem Blasenzähler im Labormaßstab oder einem technischen Druckregler kontrolliert entweichen können und gegebenenfalls verbrauchter Ammoniak nachdosiert wird.

- 25 Bei der Ammoniierungsreaktion können Carbonylverbindungen und Wasserstoffperoxid jeweils diskontinuierlich oder kontinuierlich zudosiert werden. Da Zersetzungsreaktionen des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> immer nebenbei auftreten, wird für einen vollständigen Keton-Umsatz ein Überschuss an Peroxidlösung benötigt, welcher durch geeignete Reaktionsführung und die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme minimiert werden kann. Bei den Versuchen hat es sich als vorteilhaft  
30 erwiesen, zu Beginn der Reaktion entweder die Carbonylverbindung vorzulegen oder sie in äquimolaren Mengen parallel zum Wasserstoffperoxid zu dosieren und den benötigten Überschuss an Peroxid nach beendeter Carbonylzugabe gemäß dem Verbrauch nachzudosieren.

Die auf diese Weise hergestellten Mischungen aus verschiedenen Ketonoximen, können im Anschluß auf bekannte Weise wie z. B. Kristallisation, ggf. Destillation etc. in ihre Einzelkomponenten aufgetrennt werden. Genauso gut ist es aber möglich, die Mischungen einer Folgereaktionsstufe zuzuführen und die dann dort anfallenden Produktgemische mit den 5 genannten Trennmethoden aufzutrennen.

Insbesondere ist es von großem Vorteil, die erfindungsgemäß erhaltenen Gemische aus cyclischen Ketonoximen durch Beckmann-Umlagerung in die entsprechenden Lactamgemische umzuwandeln und die so anfallenden Lactame dann zu trennen.

10

Hier ist vor allem die Erzeugung von Mischungen von Lactamen, die ausgewählt sind aus der Gruppe von Caprolactam, Oenanthsäurelactam, Caprylsäurelactam, Pelargonsäurelactam, Caprinsäurelactam, Undecansäurelactam und Laurinlactam, bevorzugt, insbesondere jedoch die Erzeugung von Mischungen aus Caprolactam und Laurinlactam, da diese Produkte häufig zur 15 industriellen Herstellung entsprechender Polyamide eingesetzt werden.

### Beispiel

In einen 1,5 l Glas Reaktor wurden 450 g einer Lösung mit 12,5 Gew. % Cyclohexanon (574 mmol) und 12,5 Gew.-% Cyclododecanon (309 mmol), 241 g 25 %ig Ammoniaklösung (3,5 20 mol), 0,39 g Marlon PS30 und 7 g Ammoniumacetat eingefüllt. Die Lösung wurde über ein externes Festbett, das 100 g eines Katalysator bestehend aus 80 % Titansilikatit (TS1) und 20 % Aluminiumoxid enthält mit einer Geschwindigkeit von 300 ml/min gepumpt.

Die Mischung wurde auf 85 °C erhitzt und dann wurden über 8 h 90 g 50 %ige 25 Wasserstoffperoxidlösung (1,32 mol) zugepumpt. Nach dieser Zeit war der Umsatz von Cyclohexanon zu Cyclohexanoxim vollständig und der Umsatz von Cyclododecanon zu Cyclododecanoxim 96,5 %.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Coammoximierung von mindestens zwei Ketonen,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man ein Gemisch aus mindestens einem cyclischen Ketonen und mindestens einem weiteren Keton mit Ammoniak, Wasserstoffperoxid, einem Katalysator, der im wesentlichen aus Silicium, Titan und Sauerstoff besteht, in Gegenwart eines Lösungsmittels in einem Schritt zu einem entsprechenden Gemisch aus Ketonoximen umsetzt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass zusätzlich mindestens ein Ammoniumsalz als Cokatalysator verwendet wird.
- 15 3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man ein Gemisch aus zwei oder mehreren cyclischen Ketonen ausgewählt aus der Gruppe cyclischer Ketone mit 5 bis 20 C-Atomen einsetzt.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man ein Gemisch aus zwei oder mehreren cyclischen Ketonen ausgewählt aus der Gruppe cyclischer Ketone mit 6 bis 12 C-Atomen einsetzt.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Gemisch aus cyclischen Ketonen ein Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclododecanon eingesetzt wird.
- 30 6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man Ammoniak in Konzentration von mindestens 20 % in Wasser oder reinen Ammoniak einsetzt.

7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man wässriges Wasserstoffperoxid in Konzentration von 10 – 70 % einsetzt.
- 5  
8. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Katalysator Titansilicalit verwendet wird.
- 10 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Cokatalysator ein Ammoniumsalz einer Mineralsäure und/oder einer Carbonsäure eingesetzt wird.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Cokatalysator in der Reaktionsmischung in situ aus einer Brönsted-Säure und Ammoniak erzeugt wird.
- 20 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Ammoniumsalz in einer Konzentration von 0,001 bis 1 mol/kg im Reaktionsgemisch enthalten ist.
- 25 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Lösungsmittel ein mit Wasser wenigstens teilweise mischbares Lösungsmittel oder ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel verwendet wird.
- 30 13. Verfahren nach Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass bei Verwendung eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels noch zusätzlich ein

Phasenvermittler eingesetzt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Phasenvermittler Alkansulfonate und/oder quarternäre Ammoniumsalze in einer Konzentration von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung, eingesetzt werden.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Reaktionstemperatur im Bereich von 20 bis 150 °C liegt.
16. Verfahren nach Anspruch 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Reaktionstemperatur im Bereich von 50 bis 120 °C, bevorzugt im Bereich von 60 bis 100 °C liegt.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Coammoximierung in einem kontinuierlichen oder in einem diskontinuierlichen Reaktionssystem durchgeführt wird.
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Reaktion bei einem Druck von 1 bis 10 bar durchgeführt wird.
19. Verwendung eines gemäß Anspruch 1 bis 18 erhaltenen Gemisches aus cyclischen Ketonoximen zur Herstellung von Lactamen durch Beckmann-Umlagerung.
20. Verwendung gemäß Anspruch 19,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die hergestellten Lactame ausgewählt sind aus der Gruppe: Caprolactam,

Oenanthsäurelactam, Caprylsäurelactam, Pelargonsäurelactam, Caprinsäurelactam,  
Undecansäurelactam und Laurinlactam.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/051684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C249/04 C07C249/08 C07C251/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2003/100795 A1 (HERWIG JUERGEN ET AL) 29 May 2003 (2003-05-29) paragraphs '0006! - '0015!, '0027!, '0028!; claims 1-20	1-20
Y	US 2003/105356 A1 (SCHIFFER THOMAS ET AL) 5 June 2003 (2003-06-05) paragraphs '0023! - '0042!; claims 1-20	1-20
Y	US 5 498 793 A (MANTEGAZZA ET AL) 12 March 1996 (1996-03-12) claims 1-10	1-20

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report
2 March 2005	09/03/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Butkowskyj-Walkiw, T

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/051684

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003100795	A1	29-05-2003	DE 10158352 A1 AT 284381 T CA 2412833 A1 CN 1421432 A DE 50201717 D1 EP 1316545 A1 JP 2003183237 A	12-06-2003 15-12-2004 28-05-2003 04-06-2003 13-01-2005 04-06-2003 03-07-2003
US 2003105356	A1	05-06-2003	DE 10142620 A1 CN 1406929 A EP 1288193 A2 JP 2003176259 A	20-03-2003 02-04-2003 05-03-2003 24-06-2003
US 5498793	A	12-03-1996	IT 1270196 B DE 19521011 A1 NL 1000543 C2 NL 1000543 A1	29-04-1997 21-12-1995 03-06-1996 11-12-1995

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/051684

**A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C07C249/04 C07C249/08 C07C251/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2003/100795 A1 (HERWIG JUERGEN ET AL) 29. Mai 2003 (2003-05-29) Absätze '0006! - '0015!, '0027!, '0028!; Ansprüche 1-20	1-20
Y	US 2003/105356 A1 (SCHIFFER THOMAS ET AL) 5. Juni 2003 (2003-06-05) Absätze '0023! - '0042!; Ansprüche 1-20	1-20
Y	US 5 498 793 A (MANTEGAZZA ET AL) 12. März 1996 (1996-03-12) Ansprüche 1-10	1-20

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"V" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
2. März 2005	09/03/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Butkowskyj-Walkiw, T

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/051684

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2003100795	A1	29-05-2003	DE 10158352 A1 AT 284381 T CA 2412833 A1 CN 1421432 A DE 50201717 D1 EP 1316545 A1 JP 2003183237 A	12-06-2003 15-12-2004 28-05-2003 04-06-2003 13-01-2005 04-06-2003 03-07-2003
US 2003105356	A1	05-06-2003	DE 10142620 A1 CN 1406929 A EP 1288193 A2 JP 2003176259 A	20-03-2003 02-04-2003 05-03-2003 24-06-2003
US 5498793	A	12-03-1996	IT 1270196 B DE 19521011 A1 NL 1000543 C2 NL 1000543 A1	29-04-1997 21-12-1995 03-06-1996 11-12-1995